

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 392 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
In Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 03 G 9/10

## DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD G 03 G / 303 852 0	(22)	18.11.85	(45)	28.02.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Pachaly, Michael, Dipl.-Ing.; Bendig, Jürgen, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Schilling, Rolf-Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kreysig, Dieter, Prof. Dr. rer. nat. habil., DE				
(73)	Robotron-Vertrieb Berlin, PSF 1235, O - 1086 Berlin, DE				
(54)	Elektrophotographischer Entwickler				

(57) Die Erfindung betrifft einen verbesserten elektrophotografischen Entwickler, bestehend aus einem Trägermaterial und einem Toner. Durch Zusatz von  $\alpha$ -Aluminiumoxid zum Toner als Schleifmittel und Abstandhalter wird erreicht, daß der Entwickler eine höhere Ergiebigkeit bei höchster Qualität der Kopien aufweist.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

**Patentanspruch:**

1. Elektrophotographischer Entwickler auf der Basis eines Trägermaterials und eines Toners mit den Bestandteilen Thermoplast, Pigment und einem Abstandhalter als Zusatz, gekennzeichnet dadurch, daß der Toner neben den üblichen Bestandteilen als Zusatz  $\alpha$ -Aluminiumoxid enthält.
2. Elektrophotographischer Entwickler nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Toner aktives, nicht gealtertes  $\alpha$ -Aluminiumoxid enthält.
3. Elektrophotographischer Entwickler nach den Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Toner ein Abriebmaterial von Mahlkugeln aus Korund enthält.
4. Elektrophotographischer Entwickler nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Toner 0,05% bis 2%, vorzugsweise 0,05% bis 0,2% Gewichtsanteile  $\alpha$ -Aluminiumoxid enthält.
5. Elektrophotographischer Entwickler nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß der Toner durch Vermahlen von Thermoplast und Pigment in einem Mahlwerk unter Verwendung von Mahlkugeln aus Korund ohne gesonderten Zusatz von  $\alpha$ -Aluminiumoxid hergestellt wird.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft einen elektrophotographischen Entwickler, der aus einem Tonermaterial und einer Trägerkomponente besteht und als Trockenentwickler in elektrophotographischen Verfahren eingesetzt werden kann.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Bei den bekannten elektrophotographischen Verfahren wird die Vorlage als latentes elektrostatisches Ladungsmuster auf einem Photoleiter (US 2618551, US 2618552, US 2803542, US 2970906, US 3 121 006, US 3 121 007, US 3 151 092) abgebildet. Dieses latente Bild wird anschließend entwickelt, indem ein Entwickler eingesetzt wird. Das entwickelte Bild wird anschließend auf den Bildträger (Papier) übertragen oder im Falle der Identität von Photoleiter und Bildträger fixiert. Je nach Funktionsprinzip werden unterschiedliche Entwicklerzusammensetzungen benutzt (J. WEIGL, Angew. Chem. 89 [1977] 386).

Im Falle der Kaskadenentwicklung (US 2618552, US 3301 126, US 3 166 432) besteht die Entwicklersubstanz aus dem eigentlich färbenden Toner und dem Trägermaterial. Als letzteres werden Makroteilchen aus unterschiedlichem Material eingesetzt, Glasperlen, Salzkörner, plastüberzogene Glas- oder Stahlkugeln. Bei der Entwicklung wird die Meinung über das latente Bild kaskadiert, wobei insbesondere durch das Trägermaterial ausgeübte tribochemische Kräfte die Ladungsbildung auf den Tonerteilchen und letztendlich deren elektrostatische Haftung in Form des Tonerbildes bewirken.

Ein weiteres Verfahren zur Entwicklung latenter elektrostatischer Bilder ist das Magnetbürsten-Verfahren (US 2874 063, US 3 003 482). Bei diesem Verfahren wirkt die Entwicklersubstanz durch Anheben der effektiven Dielektrizitätskonstante als ihre eigene Entwicklungselektrode. Realisiert wird das durch einen Permanentmagneten, der eine Mischung von feinen Tonerteilchen mit groben magnetischen Trägerteilchen, z. B. Eisen, in Form einer weichenbürstenartigen Struktur trägt (Zweikomponenten-Magnetbürsten-Entwicklung). Die Berührung mit dem Eisen und dem Toner bewirkt, daß das Eisen positiv und der Toner negativ aufgeladen werden. Zusätzlich wird dem Toner die gewünschte Reibungsladung gegeben, da die Trägerperlen im allgemeinen mit einer dünnen Polymerschicht überzogen sind. Bei richtiger Wahl der reibungselektrischen Eigenschaften und ausreichender Bewegung der Mischung ist eine Magnetbürste imstande, durch leichtes Streichen über das latente Bild des Photoleiters dort ein Pulverbild zu erzeugen.

Die derzeit am häufigsten angewandten Verfahren der elektrophotographischen Bilderzeugung und Bildentwicklung sind das Kaskaden- und das Zweikomponenten-Magnetbürsten-Verfahren (R. M. SCHAFFERT, Electrophotography, Focal Press, London 1975). In beiden Fällen wird beim Kopieren nur der Toner verbraucht, während der jeweilige Trägerbestandteil im Gerät verbleibt und erst nach langer Zeit erneuert werden muß. Die Ökonomie des elektrophotographischen Verfahrens wird deshalb wesentlich durch den Preis des Toners und dessen Verbrauch pro Kopierschritt (Ergiebigkeit) bestimmt.

Von den verschiedenen Verfahren der Bildfixierung ist das der Thermofixierung das am häufigsten angewandte.

Grundbestandteile jedes Toners sind in bekannter Weise ein niedrighschmelzender Thermoplast (US 2 401 766, US 2 434 461, US 2 618 552, US 2 638 416, US 2 659 670, US 2 788 288, US 2 917 460, DE 1 772 869, DE 2 401 766) und ein Pigment. Als Thermoplast werden vorzugsweise Polystyren, Acrylharze, Polyethylene, Polyvinylchloride, Polymethacrylsäurederivate, Epoxidharze, Polyamide, Polyäthylenthermoplaste sowie Copolymere der genannten eingesetzt. Als Pigment kommen Farbstoffe sowie Ruß zum Einsatz (US 3 677 345).

Für einen optimalen elektrophotographischen Prozeß sind zu diesen Grundbestandteilen Zusätze zu geben. Dabei handelt es sich bei Verwendung sehr harter Thermoplaste um Schmiermittel, die zu starke mechanische Beanspruchungen bei der Reibung des Toners insbesondere mit dem Photoleiter abbauen (DE 2 450 922, DE 2 249 385).

Der zweite Typ an Zusatzstoffen sind Siliciumverbindungen, die eine deutlich höhere Härte als der Toner besitzen (US 2 986 521, DE 1 089 265, DE 1 522 708, GB 1 172 839). Diese Zusätze bewirken als Schleifmittel die kontinuierliche Selbstreinigung des Photoleiters. Dadurch wird verhindert, daß nach dem Kopierschritt noch auf dem Photoleiter vorhandene Tonerreste beim nächsten Kopierschritt

- Gelsterbilder verursachen,
- einen Hintergrundschleier bewirken,
- den Aufladungsprozeß stören,
- den photoinduzierten Entladungsprozeß behindern.

Der dritte Zusatz betrifft Abstandhalter (DE 2 249 385), deren Funktion darin besteht, beim Thermofixieren einen zu starken Kontakt zwischen Tonerbild und Fixierwalze zu verhindern und damit die Ausbildung unerwünschter glänzender Bilder zu vermeiden.

Bisher war es üblich, alle Zusatzstoffe einzeln zuzugeben.

Ebenfalls waren bisher Stoffe unbekannt, die zwei oder mehrere Funktionen der obengenannten Zusätze ausüben können.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, einen verbesserten Entwickler für elektrophotographische Verfahren bereitzustellen, der sich durch eine höhere Ergiebigkeit im Kopierprozeß auszeichnet und Kopien höchster Qualität (nicht glänzend) liefert.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen verbesserten elektrophotographischen Entwickler anzugeben, der neben den bisherigen Eigenschaften wie Abbildungsgüte und Schwärzungsgrad dadurch gekennzeichnet ist, eine höhere Ergiebigkeit zu besitzen und Kopien höchster Qualität (nicht glänzend) zu liefern.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein elektrophotographischer Entwickler auf der Basis eines Trägermaterials und eines Toners mit den Bestandteilen Thermoplast, Pigment und einem Abstandhalter, der zugleich ein Schleifmittel ist, als Zusatz eingesetzt wird. Der Toner enthält neben den üblichen Bestandteilen als Zusatz  $\alpha$ -Aluminiumoxid, vorzugsweise Korund einer Korngröße zwischen 0,1  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  und wird in Gewichtsteilen von 0,05% bis 2% zugesetzt. Besonders geeignet sind aus Abriebmaterial von Mahlkugeln aus Korund bestehende Zusätze, die vorzugsweise in Korngrößen von 10  $\mu\text{m}$  bis 83  $\mu\text{m}$  in Gewichtsanteilen von 0,05% bis 0,2% in der Thermoplast-Pigment-Mischung enthalten sind.

Als Thermoplast werden die als vorbekannt beschriebenen eingesetzt. Der Anteil des Thermoplasts im Toner beträgt dabei 70% bis 96%, vorzugsweise 85% bis 90%. Je nach Tonertyp ist es vorteilhaft, Polymere unterschiedlicher Härte einzusetzen. So ist es günstiger, für Zweikomponenten-Magnetbürsten-Toner einen weichen Thermoplast zu benutzen. Insbesondere geeignet sind Polymere des Styrens und der Methacrylsäure sowie deren Ester, vorzugsweise Styren-Acrylsäureester- und Styren-Methacrylsäureester-Copolymeren mit Erweichungspunkten zwischen 45°C und 80°C.

Als Farbpigmente werden die vorbekannten eingesetzt, vorzugsweise Ruß mit entsprechenden elektrostatischen Eigenschaften. Der Pigmentanteil beträgt 4% bis 30%, vorzugsweise 10% bis 15%.

Bei der Zugabe des Zusatzes  $\alpha$ -Aluminiumoxid ist es wichtig, daß es sich um ein aktives, nicht gealtertes Produkt handelt. Das ist gewährleistet, wenn der Zusatz vor der Tonerherstellung durch Vermahlen bereitgestellt wird. Eine weitere, besonders vorteilhafte Variante besteht darin, daß bei der Vermahlung des Toners Kugeln aus  $\alpha$ -Aluminiumoxid, vorzugsweise Korund, benutzt werden. Der dabei gebildete Abrieb des Kugelmateri als ergibt den notwendigen Zusatz an  $\alpha$ -Aluminiumoxid. Auf diesem Wege wird in ökonomisch günstiger Weise in ausreichender Menge aktives  $\alpha$ -Aluminiumoxid als Schleifmittel und als Abstandhalter erzeugt und automatisch dem Toner beigelegt.

Die aus Thermoplast, Ruß und dem erfindungsgemäßen Zusatz hergestellten Toner besitzen eine Korngröße von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$ .

Der Toner wird in vorbekannter Weise mit den verfahrensspezifischen, bekannten Trägermaterialien vermischt.

Der erfindungsgemäße Entwickler ist durch eine überraschende, nicht vorhersehbare Ergiebigkeit gekennzeichnet. Im Vergleich zu kommerziellen, handelsüblichen Tonern wird ein deutlich geringerer Verbrauch registriert (Kopienzahl pro Gewichtseinheit Toner), der es gestattet, etwa 30% mehr Kopien bei gleicher Tonermenge anzufertigen (vergleiche Tabelle).

Der erfindungsgemäße Zusatz von  $\alpha$ -Aluminiumoxid besitzt außer den Eigenschaften eines Schleifmittels (Ergiebigkeit) die eines Abstandhalters, im Gegensatz zu DE 3 444 676. In dieser PS wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich weder Aluminiumoxid, Siliciumoxid und Titanoxyd als Abstandhalter eignen.

Die verbesserten Eigenschaften des erfindungsgemäßen Entwicklers sind auf den Zusatz von  $\alpha$ -Aluminiumoxid zum Toner zurückzuführen. Dabei ist von entscheidender Bedeutung, daß es sich bei dem erfindungsgemäßen Zusatz um die  $\alpha$ -Modifikation des Aluminiumoxids handelt. Die Verwendung beispielsweise von  $\gamma$ -Aluminiumoxid ergibt Entwickler, die die vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Entwicklers nicht aufweisen und sogar die Schleierbildung begünstigen und glänzende Bilder liefern. Entsprechend werden bei Einsatz von Siliciumdioxid, das als Schleifmittel bekannt ist (DE 1 089 265, DE 1 522 708), je nach Tonertyp 20% bis 30% weniger Kopien erhalten. Dies zeigt, daß die Wirkung des Schleifmittels im Falle des  $\alpha$ -Aluminiumoxids viel intensiver ist. Zusätzlich fungiert  $\alpha$ -Aluminiumoxid als Abstandhalter und bewirkt damit eine höhere Bildqualität.

Zusammengefaßt sind folgende vorteilhafte Eigenschaften des erfindungsgemäßen Zusatzes zu nennen:

- deutlich höhere Tonerergiebigkeit,
- Erhalt von nichtglänzenden Kopien,
- ökonomisch vorteilhafte Herstellung des Tonermaterials,
- keine Beeinträchtigung der Bildqualitätsparameter wie Auflösung und Schwärzungsgrad.

## Vergleich des Tonerverbrauches anhand der hergestellten Kopien

Toner	Menge in g	Gerätetyp	Trägermaterial	Anzahl an Kopien
Beispiel 1	100 g	RX 7000 <sup>a)</sup>	5 R 90 001	1 430
6 R 90 001 <sup>c)</sup>	100 g	RX 7000 <sup>a)</sup>	5 R 90 001	1 250
Beispiel 2	50 g	RX 7000 <sup>a)</sup>	5 R 90 001	780
6 R 90 005 <sup>c)</sup>	50 g	RX 7000 <sup>a)</sup>	5 R 90 001	600
Beispiel 3	100 g	RX 3107 <sup>b)</sup>	5 R 90 055	2 800
6 R 90 052 <sup>c)</sup>	100 g	RX 3107 <sup>b)</sup>	5 R 90 055	2 200
6 R 90 053 <sup>c)</sup>	100 g	RX 3107 <sup>b)</sup>	5 R 90 055	2 200

a) Kaskadenentwicklung

b) Zweikomponenten-Magnetbürsten-Entwicklung

c) Xerox-Corp.

## Ausführungsbeispiele

## Beispiel 1

4l einer Acryldispersion Typ X 171 (Feststoffgehalt 43 Gew.-%) des VEB Chemische Werke BUNA-Schkopau, 312 g Ruß Typ Kanaluß RGA E (VEB Gummiwerke Berlin, Betrieb Oranienburg) und 50 ml Netzmittel (Otroc, VEB Fettchemie Karl-Marx-Stadt) wurden in einer verschließbaren Mahltrommel (Hartporzellan KER 110 TGL 7838/02, Nenninhalt 10l, Typ Nr. 58.27.10/3, Hersteller VEB Keramische Werke Hermsdorf, 6530 Hermsdorf/Thüringen) gefüllt. Anschließend werden in das Gefäß geschliffene Korundkugeln für Mahltrommeln des VEB Porzellanwerk Auma, 6572 Auma (Thüringen), folgender Größe gegeben: 22 Kugeln mit einem Durchmesser von 35 mm und einem Gewicht von 91,2 g pro Kugel und 22 Kugeln mit einem Durchmesser von 28,5 mm und einem Gewicht von 37,5 g pro Kugel. Das Gefäß wird verschlossen, auf eine Drehwalze gelegt und mit einer Geschwindigkeit von 65 Umdrehungen pro Minute 45 Stunden rotiert.

Die Suspension wird nach dem Knetprozeß in Keramikschalen gefüllt, in einen Wärmeschrank WS 983 gestellt und bei etwa 35°C in 120 Stunden entwässert. Der getrocknete Roh-toner wird weitere 25 Stunden in der bereits benutzten Mühle trocken endzerkleinert.

Für die abschließende Siebung wird ein Rüttelsieb Typ ANDF 4/5 mit einem Laborprüfsieb 40 µm (VEB Metallweberei 6710 Neustadt/Orla) benutzt. Auf die Siebfläche wurden 10 Kugeln aus Korund mit einem Durchmesser von 12 mm und einem Gewicht von 2 g pro Kugel gegeben. Nach 15 Minuten ist der Siebvorgang beendet. Die Ausbeute beträgt 95%.

Für die elektrophotographische Anwendung wurde der Toner entsprechend der Gerätevorschrift mit dem Trägermaterial gemischt und der erhaltene Entwickler in das Gerät eingefüllt. Die erhaltenen Kopien zeigen keinen Schriftglanz, die Tonerergiebigkeit ist der Tabelle zu entnehmen.

## Beispiel 2

430 ml einer Acrylsuspension Typ 170 (Feststoffgehalt 40 Gew.-%), 31,2 g Ruß und 5 ml Netzmittel, jeweils der in Beispiel 1 genannten Hersteller, wurden in eine 1-l-Flasche aus Glas gefüllt, mit 15 Kugeln von jeweils 16 g und 5 Kugeln von jeweils 8 g versetzt und auf einem Labormahlwerk 48 Stunden rotiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte entsprechend Beispiel 1. Die Ausbeute betrug 90%.

Für die elektrophotographische Testung wurde der Toner entsprechend der Gerätevorschrift mit dem kommerziellen Trägermaterial vermischt und der erhaltene Entwickler in das Gerät eingefüllt. Die erhaltenen Kopien zeigen keinen Schriftglanz und die Tonerergiebigkeit ist der Tabelle zu entnehmen.

## Beispiel 3

4l einer Acrylsuspension Typ X 172 (Feststoffgehalt 40 Gew.-%), 360 g Ruß und 50 ml Netzmittel wurden analog Beispiel 1 gemischt, in die Mühle eingefüllt, mit Korundkugeln versetzt, vermahlen, getrocknet, erneut vermahlen und ausgesiebt. Das eingesetzte Kugelmateriale wurde produziert von der Firma Schauenburg, Maschinen und Anlagen GmbH, 4330 Mühlheim (Ruhr), BRD. Die Ausbeute betrug 90%.

Die Austestung des Toners in Form des Entwicklers erfolgte analog den Beispielen 1 und 2.